

Aqueous dye preparation for paper contains dye-containing polymer based on hydrophobic monomers and amphiphilic copolymer based on hydrophobic monomers, monomers with basic or quaternary nitrogen and other monomers

Bibliographische Daten		Beschreibung	Patentansprüche	Mosaik	Originaldokument	INPADOC Rechtsstand
Veröffentlichungsnummer	DE19937261					
Veröffentlichungsdatum:	2001-02-15					
Erfinder	KIELHORN-BAYER SABINE (DE); TRESCH RAINER (DE); KUEHN INGOLF (DE)					
Anmelder:	BASF AG (DE)					
Klassifikation:						
- Internationale:	C09B23/04					
- Europäische:	C09B67/00N					
Aktenzeichen:	DE19991037261 19990806					
Prioritätsaktenzeichen:	DE19991037261 19990806					
INPADOC Patentfamilie Seite						
Zusammenfassung von DE19937261						
<p>Aqueous dye preparation, contains dye-containing polymer based on hydrophobic monomers and amphiphilic copolymer based on hydrophobic monomers, monomers with basic or quaternary nitrogen and other monomers. Aqueous dye preparations containing: (i) dye-containing polymer(s) (PF) in the form of dispersed particles based on monomers (M1) comprising at least 50 wt% mono-unsaturated, hydrophobic monomer(s) (A) with a water solubility of 0.01-60 g/l and containing oil-soluble dye(s) in molecular dispersion; and (ii) amphiphilic copolymer(s) (CP) based on: (a) hydrophobic monomer(s); (b) monomer(s) with basic nitrogen atoms (b1) and/or monomers with quaternary N atoms (b2); and (c) other comonomer(s). Independent claims are also included for: (1) dye-containing polymer powders obtained by drying these preparations; (2) a method for dyeing paper by adding dye-containing polymer (PF) and a statistical copolymer (CP), or an aqueous preparation or dried polymer powder as described above, to paper pulp and then removing water.</p>						

(INPADOC) Rechistand für DE19937261

DE F 19937261 A (Patent of invention)

PRS Date : 2001/08/02

PRS Code : 8130

Code Expl.: - WITHDRAWAL

1a



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 37 261 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 09 B 23/04

②1 Aktenzeichen: 199 37 261.6
②2 Anmeldetag: 6. 8. 1999
④3 Offenlegungstag: 15. 2. 2001

DE 199 37 261 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

⑦2 Erfinder:
Kielhorn-Bayer, Sabine, Dr., 67133 Maxdorf, DE;
Kühn, Ingolf, Dr., 99891 Schmerbach, DE; Tresch,
Rainer, 67133 Maxdorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Wässrige, farbstoffhaltige Zubereitung
- ⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige, farbstoffhaltige Zubereitungen, enthaltend:
- i) wenigstens ein farbstoffhaltiges Polymer PF in Form dispers verteilter Polymerteilchen, die aus Monomeren M1 aufgebaut sind, die wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M1, wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes, hydrophobes Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit im Bereich von 0,01 bis 60 g/l (bei 25 C und 1 bar) umfassen, worin die Polymerteilchen wenigstens einen öllöslichen Farbstoff F in molekuldispers verteilter Form enthalten (Komponente 1); und
 - ii) wenigstens ein amphiphiles Copolymer CP (Komponente 2), das aufgebaut ist aus:
 - wenigstens einem hydrophoben Monomeren a,
 - wenigstens einem Monomeren b, ausgewählt unter Monomeren mit basischen Stickstoffatomen (Monomere b1) und Monomeren mit quartären Stickstoffatomen (Monomere b2), und
 - wenigstens ein damit copolymerisierbares Monomer c.
- Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung derartiger Zubereitungen zum Färben von Papier, insbesondere für die Papiermasse-Färbung. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Färben von Papier.

DE 199 37 261 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige, farbstoffhaltige Zubereitungen auf Basis wässriger Polymerisatdispersionen, worin die Polymerteilchen den Farbstoff in molekulardispers verteilter Form enthalten und die Verwendung derartiger Zubereitungen zum Färben von Papier.

Gefärbtes Papier wird im Allgemeinen durch Färben der Papiermasse oder durch ein Auftragen der Farbe auf die Oberfläche der fertigen Papierbahn hergestellt. Dabei bestimmen die Papierrohstoffe (Altpapier, Holzschliff, ungebleichter Zellstoff, gebleichter Zellstoff) und der beabsichtigte Verwendungszweck die jeweilige Farbstoffauswahl. Je nach Anwendungszweck werden besondere Echtheiten für die Papiersorten gefordert. So müssen Feinpapier lichtecht sein, Ausblut- und Reibechtheiten sind für Lebensmittelpapier unerlässlich. Weitere Anforderungen sind Lösemittelechtheit, Dampfechtheit sowie Säureechtheit und Hitzebeständigkeit.

Die Masse-Färbung von Papier, d. h. die Färbung der Papiermasse vor der Herstellung der Papierbahnen, geschieht in der Regel durch Zumischen von wässrigen Lösungen substantiver, saurer oder basischer Farbstoffe oder auch Aufschwemmungen von Pigmenten zum Papierbrei. Verfahren zur Färbung von Papier sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt (siehe beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, S. 613ff).

Die nach dem vorgenannten Verfahren erhaltenen Papiere weisen jedoch häufig nur eine unzureichende Ausblutechtheit und eine mäßige Lichtechtheit auf.

Aus der EP-A 309908 und der US 3,128,222 ist die Färbung von Papier mit organischen Farbpigmenten in Gegenwart kationischer Hilfsstoffe bekannt. Derartig gefärbte Papiere zeichnen sich in der Regel durch eine erhöhte Ausblut- und Lichtechtheit aus. Beim Einsatz von Pigmenten wirkt sich jedoch deren geringe Brillanz und Farbtiefe als nachteilig aus.

Aus der EP-A 808855 sind wässrige Polymerdispersionen, deren Polymerteilchen Fluoreszenzfarbstoffe enthalten, bekannt. Die ältere, internationale Patentanmeldung PCT/EP99/00157 beschreibt farbstoffhaltige Polymerdispersionen, worin Polymerteilchen wenigstens einen Farbstoff in gelöster oder molekulardispers verteilter Form enthalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wässrige, farbstoffhaltige Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die zur Färbung von Papier geeignet sind und die die Nachteile des Standes der Technik überwinden.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe durch wässrige, farbstoffhaltige Zubereitungen auf Basis farbstoffhaltiger Polymere in Form dispers verteilter Polymerteilchen gelöst werden kann, wenn diese farbstoffhaltigen Polymere zusammen mit einem Copolymer CP eingesetzt werden, das aufgebaut ist aus wenigstens einem hydrophoben Monomeren a und wenigstens einem weiteren Monomeren b, ausgewählt unter Monomeren mit Aminogruppen und Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung wässrige, farbstoffhaltige Zubereitungen enthaltend:

- i) wenigstens ein farbstoffhaltiges Polymer PF in Form dispers verteilter Polymerteilchen, die aus Monomeren M1 aufgebaut sind, die wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M1, wenigstens ein monoethylenisch, ungesättigtes, hydrophobes Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit im Bereich von 0,01 bis 60 g/l (bei 25°C und 1 bar) umfassen, worin die Polymerteilchen wenigstens einen öllöslichen Farbstoff F in molekulardispers verteilter Form enthalten (Komponente 1); und
- ii) wenigstens ein amphiphiles Copolymer CP (Komponente 2), das aufgebaut ist aus:
 - wenigstens einem hydrophoben Monomeren a,
 - wenigstens einem Monomeren b, ausgewählt unter Monomeren mit basischen Stickstoffatomen (Monomere b1) und Monomeren mit quartären Stickstoffatomen (Monomere b2), und
 - wenigstens ein damit copolymerisierbares Monomer c.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung derartiger, farbstoffhaltiger Polymerisate sowie die genannten Zubereitungen zum Färben von Papier, insbesondere für die Papiermasse-Färbung. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Färben von Papier, bei dem die eingangs definierten, farbstoffhaltigen Polymerisate dem Papierstoff zugesetzt werden.

Unter öllöslichen Farbstoffen versteht man hier und im Folgenden Farbstoffe, Derivate von Farbstoffen, Salze von Farbstoffen oder Farbstoffaddukte, die in den Monomeren M1, welche das farbstoffhaltige Polymerisat bilden, wenigstens eine begrenzte Löslichkeit aufweisen. Wesentlich ist, dass der Farbstoff unter Polymerisationsbedingungen in den Monomeren gelöst oder gegebenenfalls molekulardispers verteilt (d. h. in Form von bi- oder höhermolekularen Aggregaten homogen in der Monomerphase verteilt) vorliegt. Farbstoffe im Sinne der Erfindung sind chemische Verbindungen mit einem Chromophor, der Absorptionsmaxima im Wellenlängenbereich von 400 bis 850 nm aufweist und somit für das menschliche Auge einen Farbeindruck hervorruft. Farbstoffe im Sinne der Erfindung sind auch Verbindungen mit Absorptionsmaxima im Bereich von 250 bis 400 nm, die bei Bestrahlung mit UV-Licht eine Fluoreszenzstrahlung im sichtbaren Bereich emittieren.

In der Regel werden die monomerlöslichen Farbstoffe F keine ionischen funktionellen Gruppen aufweisen. In der Regel wird der Farbstoffchromophor einen oder mehrere Substituenten aufweisen, welche die Löslichkeit der Farbstoffe in den unpolaren oder wenig polaren Monomeren verbessern. Geeignete Substituenten sind beispielsweise C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochen und/oder durch Hydroxy und/oder Halogen substituiert sein kann, C₁-C₁₀-Alkoxy, Amino, C₁-C₁₀-Alkylamino, Bis-C₁-C₁₀-Dialkylamino, C₁-C₁₀-Alkylaminocarbonyl, C₁-C₁₀-Alkyloxycarbonyl, C₁-C₁₀-Alkylcarbonylamino, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyloxy, C₆-C₁₀-Aryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₆-C₁₀-Arylcarbonyl, C₆-C₁₀-Arylcarbonyloxy, C₆-C₁₀-Arylamino, C₆-C₁₀-Arylcarbonylamino, C₆-C₁₀-Aryloxycarbonyl, C₆-C₁₀-Arylamino-carbonyl, C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-Alkyl, Heterocyclyl, Halogen und Nitro.

Geeignete Farbstoffe sind insbesondere solche, deren Löslichkeit in den Monomeren 0,01 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 Gew.-% ist. In der Regel wird man die Farbstoffe in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, und vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, einsetzen. Je nach gewünschter Farbtiefe

und Löslichkeit des Farbstoffs enthalten die farbstoffhaltigen Polymerisate wenigstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% Farbstoff F, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M1.

Unter C₁-C₁₀-Alkyl ist hier und im Folgenden sowohl lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen zu verstehen, das, sofern angegeben, durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Iminogruppen oder Alkyliminogruppen unterbrochen und/oder ein oder mehrfach durch Halogen oder Hydroxy substituiert sein kann. Beispiele für unsubstituierte Alkylgruppen umfassen Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl. Beispiele für durch Sauerstoff unterbrochene Alkylgruppen umfassen 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Isopropoxypropyl, 2- oder 3-Isopropoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 3-(2-Ethylhexyloxypropyl) etc. Halogensubstituierte Alkylgruppen umfassen insbesondere Perfluoralkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Trifluormethyl. Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylgruppen sind Hydroxymethyl, 1- oder 2-Hydroxyethyl, 1-, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 1,2-Bishydroxyethyl.

Unter C₆-C₁₀-Aryl versteht man Phenyl oder Naphthyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyloxy, Halogen, Hydroxy, das gegebenenfalls auch ethoxyliert sein kann, substituiert ist. C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-alkyl steht für C₆-C₁₀-Aryl, das durch eine C₁-C₄-Alkylengruppe gebunden ist. Beispiele für C₁-C₄-Alkylen umfassen Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 1,2-Propylen, 2,2-Propylen, 1,3-Propylen und 1,4-Butylen. Beispiele für C₆-C₁₀-Aryl-C₁-C₄-alkyl umfassen insbesondere Benzyl und 2-Phenylethyl, die gegebenenfalls auch substituiert sind.

Beispiele für Cycloalkyl sind aliphatische Monocyclen wie Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl sowie aliphatische Polycyclen wie Norbornyl, Adamantyl oder Decahydronaphthyl, die wie Aryl substituiert sein können. Unter Heterocycloalkyl versteht man aliphatische mono- und polycyclische Reste, die wenigstens ein Heteroatom, z. B. S, O und/oder N im Ring aufweisen. Beispiele hierfür sind Pyrrolidiny, Furanyl, Piperidiny, Oxazolidiny, Morpholinyl und Tetrahydropyranly. Unter Heteroaryl versteht man Reste, die sich von gegebenenfalls substituierten oder benzenellierten Heteroaromaten wie Thiophen, Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Oxazol, Thiazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Triazin, Chinolin, Chinazolin u. ä. ableiten.

Beispiele für öllösliche, neutrale Farbstoffe F sind die gemäß Colour-Index als Disperse-Farbstoffe und die als Solvent-Farbstoffe bezeichneten Verbindungen, die auch als Dispersionsfarbstoffe bezeichnet werden. Eine Zusammenstellung geeigneter Dispersionsfarbstoffe findet sich beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 10, S. 155-165 (siehe auch Bd. 7, S. 58Sff - Anthrachinonfarbstoffe; Bd. 8, S. 244ff - Azofarbstoffe; Bd. 9, S. 313ff - Chinophthalonfarbstoffe). Auf diese Literaturstelle und die darin genannten Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Erfindungsgemäß geeignete Dispersionsfarbstoffe und Solvent-Farbstoffe umfassen verschiedenste Farbstoffklassen mit unterschiedlichen Chromophoren, beispielsweise Anthrachinonfarbstoffe, Monoazo- und Disazofarbstoffe, Chinophthalone, Methin- und Azamethinfarbstoffe, Naphthalimidfarbstoffe, Naphthochinonfarbstoffe und Nitrofarbstoffe. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Dispersionsfarbstoffe sind die Dispersionsfarbstoffe der folgenden Colour-Index Liste:

C. I. Disperse Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11 : 1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 184 : 1, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228.

C. I. Disperse Orange 1, 2, 3, 3 : 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 25 : 1, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 41 : 1, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 147, 148.

C. I. Disperse Red 1, 2, 3, 4, 5, 5 : 1, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 30 : 1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 43, 43 : 1, 46, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 55 : 1, 56, 58, 59, 60, 61, 63, 65, 66, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 86 : 1, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98, 100, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 151 : 1, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 167 : 1, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 190 : 1, 191, 191 : 1, 192, 193, 194, 195, 211, 223, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 302 : 1, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 346, 347, 348, 349.

C. I. Disperse Violet 1, 2, 3, 4, 4 : 1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 81, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97.

C. I. Disperse Blue 1, 1 : 1, 2, 3, 3 : 1, 4, 5, 6, 7, 7 : 1, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13 : 1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 23 : 1, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 60, 60 : 1, 61, 62, 63, 64, 64 : 1, 65, 66, 68, 70, 72, 73, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 81 : 1, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 130, 131, 132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 165 : 2, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 195, 281, 282, 283, 283 : 1, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 316.

317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 349.

C. I. Disperse Green 1, 2, 5, 6, 9.

C. I. Disperse Brown 1, 2, 3, 4, 4 : 1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 18, 19, 20, 21.

5 C. I. Disperse Black 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 29 : 1, 30, 31, 32, 33, 34, 36.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Solvent-Farbstoffe sind die Verbindungen der folgenden Colour-Index Liste:

C. I. Solvent Yellow 2, 3, 7, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 21, 25, 25 : 1, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 36, 42, 43, 44, 47, 56, 62, 72, 73, 77, 79, 81, 82, 83, 83 : 1, 88, 89, 90, 93, 94, 96, 98, 104, 107, 114, 116, 117, 124, 130, 131, 133, 135, 141, 143, 145, 145, 146, 157, 160 : 1, 161, 162, 163, 167, 169, 172, 174, 175, 176, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 189, 190, 191.

10 C. I. Solvent Orange 1, 2, 3, 4, 5, 7, 11, 14, 20, 23, 25, 31A 40 : 1, 41, 45, 54, 56, 58, 60, 62, 63, 70, 75, 77, 80, 81, 86, 99, 102, 103, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113.

C. I. Solvent Red 1, 2, 3, 4, 8, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 30, 33, 35, 41, 43, 45, 48, 49, 52, 68, 69, 72, 73, 83 : 1, 84 : 1, 89, 90, 90 : 1, 91, 92, 106, 109, 111, 118, 119, 122, 124, 125, 127, 130, 132, 135, 141, 143, 145, 146, 149, 150,

15 151, 155, 160, 161, 164, 164 : 1, 165, 166, 168, 169, 172, 175, 179, 180, 181, 182, 195, 196, 197, 198, 207, 208, 210, 212, 214, 215, 218, 222, 223, 225, 227, 229, 230, 233, 234, 235, 236, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 247, 248.

C. I. Solvent Violet 2, 8, 9, 11, 13, 14, 21, 21 : 1, 26, 31, 36, 37, 38, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61.

C. I. Solvent Blue 2, 3, 4, 5, 7, 18, 25, 26, 35, 36, 37, 38, 43, 44, 45, 48, 51, 58, 59, 59 : 1, 63, 64, 67, 68, 69, 70, 78, 79, 83, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 111, 112, 122, 124, 128, 129, 132, 136, 137, 138, 139, 143.

20 C. I. Solvent Green 1, 3, 4, 5, 7, 28, 29, 32, 33, 34, 35.

C. I. Solvent Brown 1, 3, 4, 5, 12, 20, 22, 28, 38, 41, 42, 43, 44, 52, 53, 59, 60, 61, 62, 63.

C. I. Solvent Black 3, 5, 5 : 2, 7, 13, 22, 22 : 1, 26, 27, 28, 29, 34, 35, 43, 45, 46, 48, 49, 50.

Erfindungsgemäß geeignet sind weiterhin monomerlösliche Derivate des Naphthalins, des Anthracens, des Perylens, des Terrylens, des Quarterylens, sowie monomerlösliche Diketopyrrolopyrrolfarbstoffe, Perinonfarbstoffe, Cumarin-

25 farbstoffe, Isoindolin- und Isoindolinonfarbstoffe, Porphyrinfarbstoffe, Phthalocyanin- und Naphthalocyaninfarbstoffe. Geeignete öllösliche Cumarinfarbstoffe sind beispielsweise in der US-A 3 880 869 und der DE-A 44 24 817 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Geeignete unpolare Perylenfarbstoffe sind beispielsweise solche, wie sie in der US-A 4 618 694, der DE-A 24 51 782, der US-A 379 934, der US-A 4 446 324, der EP-A 277 980, der EP-A 657 436 oder der WO 96/22332 beschrieben sind.

30 Weitere geeignete unpolare Perylenfarbstoffe lassen sich beispielsweise der EP-A 73 007 entnehmen. Auf die genannten Druckschriften wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

Geeignete Naphthalinfarbstoffe umfassen unter anderem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimide, die am Imid-Stickstoff mit unsubstituiertem, linearem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkyl oder Aryl substituiert sind, und die in der 4- und/oder der 5-Position des Naphthalinrings C₁-C₆-Alkoxy-Substituenten aufweisen können.

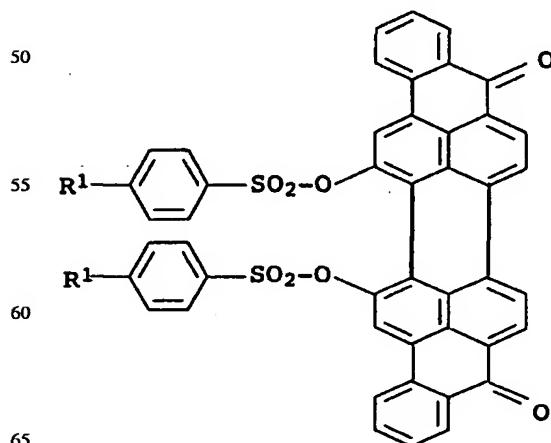
35 Geeignete Anthracenfarbstoffe umfassen unter anderem 9,10-Diphenylanthracen, 9,10-Bisphenylethinyanthracen, 1,8-Dichloro-9,10-bisphenylethinyanthracen. Beispiele für geeignete Anthracenfarbstoffe lassen sich beispielsweise Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A2, S. 402f. entnehmen.

Geeignete Porphyrinfarbstoffe umfassen beispielsweise Tetraphenylporphyrin und Octaethylporphyrin sowie deren Zink- oder Nickelkomplexe.

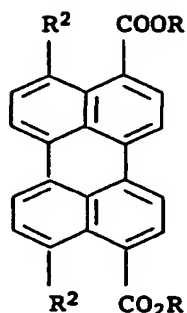
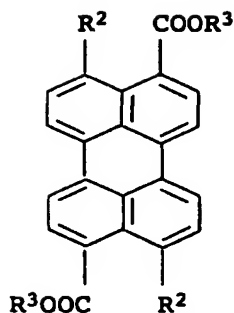
40 Beispiele für geeignete Phthalocyaninfarbstoffe sind Metallophthalocyanine, insbesondere Kupferphthalocyanine, die an den Phenyleneinheiten des Chromophors löslichkeitsvermittelnde Alkylgruppen mit vorzugsweise 4 bis 20 C-Atomen aufweisen, wobei die Alkylreste direkt oder über eine funktionelle Gruppe, beispielsweise über eine Sulfonamidgruppe an den Chromophor gebunden sein kann. Handelsüblich sind beispielsweise Tetra-C₄-C₁₀-alkylphthalocyanin-Komplexe, wie Tetra-tert-butylkupferphthalocyanin oder Tetra-n-octylkupferphthalocyanin, sowie Sulfonamide von ein oder

45 mehrfach sulfonierten Metallophthalocyaninen mit C₁₀-C₂₀-Alkylaminen, z. B. das Tetrasulfonamid des vierfach sulfonierten Kupferphthalocyanins mit Stearylamin.

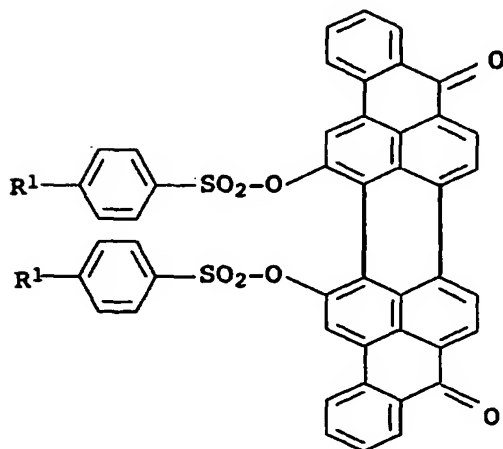
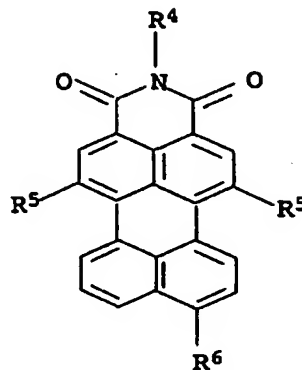
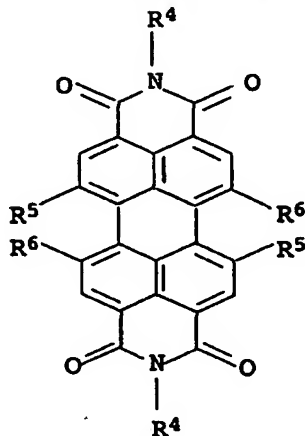
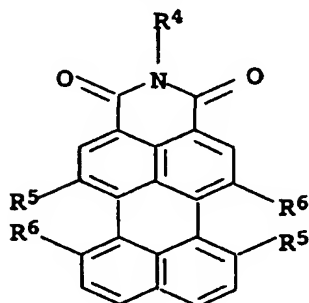
Hervorzuheben sind weiterhin folgende Fluoreszenzfarbstoffe:



Hierin steht R¹ für einen Alkylrest, insbesondere einen C₁-C₁₃-Alkylrest;



Hierin steht R^2 für ein Wasserstoffatom oder eine Cyanogruppe und R^3 für eine C_1 - C_{11} -Alkylgruppe;

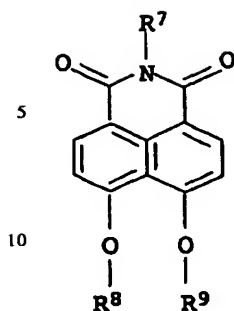


I

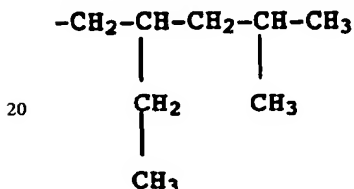
Hierin steht R^4 für C_5 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere, nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, oder Phenyl, das gegebenenfalls durch C_1 - C_{13} -Alkyl oder C_1 - C_{13} -Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert ist, und R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Phenoxy oder durch Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenoxy.

Erfindungsgemäß zählen zu den öllöslichen Farbstoffen F auch optische Aufheller, die in den zu polymerisierenden Monomere löslich, d. h. öllöslich, sind. Geeignete optische Aufheller sind beispielsweise Verbindungen der Klassen der Bisstyrylbenzole, der Stilbene, der Benzoxazole, der Cumarine, der Pyrene und der Naphthaline.

Optische Aufheller aus der Klasse der Naphthaline sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel:

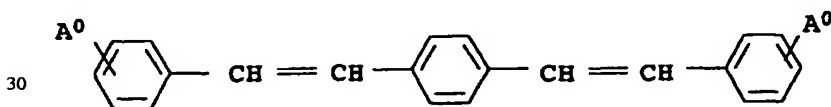


15 Hierin steht R⁷ für C₅-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, oder Phenyl, das durch C₁-C₁₃-Alkyl oder C₁-C₁₃-Alkoxy ein- oder mehrfach substituiert ist, bevorzugt für 3-Pentyl oder für



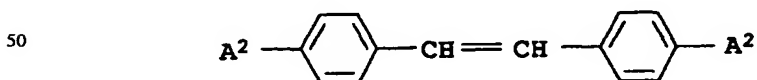
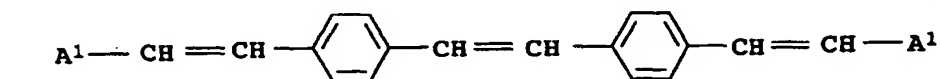
25 und R⁸ und R⁹ für C₁- bis C₆-Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl oder tert.-Butyl.

Geeignete optische Aufheller aus der Klasse der Bisstyrylbenzole sind insbesondere Verbindungen der Formel:



35 worin die Reste A⁰ unabhängig voneinander für H, Cl, Br, I, CN, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl stehen. Die zentralen Doppelbindungen weisen unabhängig voneinander vorzugsweise eine E-Konfiguration auf. Die Reste A⁰ können unabhängig voneinander in der o-, m- oder p-Position zur zentralen Doppelbindung angeordnet sein. Vorzugsweise steht wenigstens einer der Reste A⁰ für eine CN-Gruppe. Beispiele für derartige Verbindungen sind o,o-Dicyanobistyrilbenzol (= 1,4-Bis-(2'-cyanostyryl)benzol, o,m-Dicyanobistyrilbenzol, o,p-Dicyanobistyrilbenzol, m,m-Dicyanobistyrilbenzol, m,p-Dicyanobistyrilbenzol, p,p-Dicyanobistyrilbenzol, o-Cyano-p-methoxycarbonylbisstyrylbenzol (= 1-(2-Cyanostyryl)-4-(4-methoxycarbonylstyryl)benzol und p,p-Dimethoxycarbonylbisstyrylbenzol (= 1,4-Bis-(4'-methoxycarbonylstyryl)benzol).

40 Geeignete optische Aufheller aus der Klasse der Stilbene gehorchen z. B. der Formeln

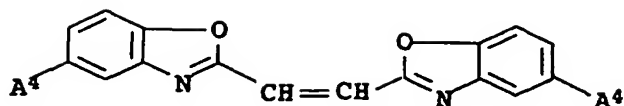


55 worin A¹ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder Cyano, und A² unabhängig voneinander Benzoxazol-2-yl, das ein- oder zweifach durch C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl substituiert sein kann, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl oder 3-(C₁-C₄-Alkyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl bedeuten.

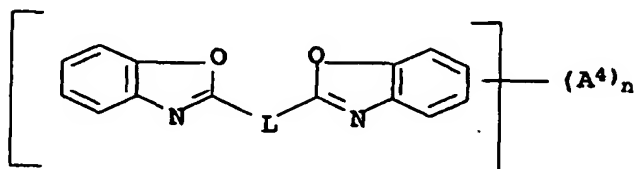
Geeignete optische Aufheller aus der Klasse der Benzoxazole gehorchen z. B. den Formeln

60

65



5



10

worin A^4 unabhängig voneinander jeweils H oder C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, L einen Rest der Formel

15

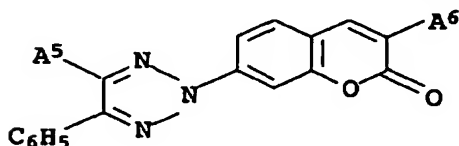


20

bedeuten und n für 0, 1 oder 2 steht.

Geeignete optische Aufheller aus der Klasse der Cumarine gehorchen z. B. der Formel

25



30

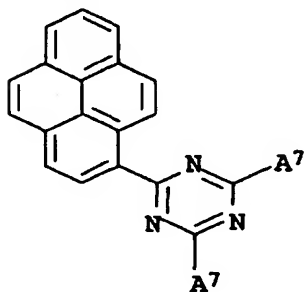
in der

A^5 H oder C_1 - C_4 -Alkyl und

A^6 Phenyl oder 3-Halogenpyrazol-1-yl, insbesondere 3-Chlorpyrazol-1-yl, bedeuten.

35

Geeignete optische Aufheller aus der Klasse der Pyrene gehorchen z. B. der Formel



40

45

in der

A^7 jeweils unabhängig voneinander H oder C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere Methoxy, bedeutet.

50

Es ist möglich, die oben genannten Aufheller alleine oder auch als Mischungen untereinander anzuwenden.

Bei den oben genannten optischen Aufhellern handelt es sich in der Regel um an sich bekannte und handelsübliche Produkte. Sie sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A18, S. 156-161, beschrieben oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

55

Weiterhin können die erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen Polymerisate auch ionische Farbstoffe, wie sie üblicherweise zur Verfärbung von Baumwollfasern oder Papier eingesetzt werden, als farbgebenden Bestandteil enthalten. Diese Farbstoffe sind in der Regel nicht in den Monomeren löslich, können jedoch durch Derivatisierung nach bekanntem Verfahren in eine öllösliche, d. h. eine in den Monomeren lösliche Form (= Farbstoff F) überführt werden. Bei üblichen kationischen Farbstoffen können beispielsweise die Anionen gegen solche Anionen, die langkettige Alkylreste aufweisen, ausgetauscht werden. Zu den Anionen mit langkettigen Alkylresten zählen beispielsweise die Anionen langkettiger Carbonsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, Mono- und Dialkylphosphate mit 4 bis 22 C-Atomen je Alkylrest, Alkylsulfonate mit 8 bis 22 C-Atomen, z. B. Dodecylsulfonat. Entsprechend können Farbstoffe mit basischen Gruppen, die in der wässrigen Phase üblicherweise protoniert vorliegen, mit den Säuren der vorgenannten Anionen umgesetzt werden, wobei öllösliche Salze der Farbstoffe erhalten werden. Analog können Farbstoffe mit sauren funktionellen Gruppen bzw. mit anionischen Gruppen, z. B. Sulfat- oder Carboxylat-Gruppen, mit langkettigen Aminen oder Ammoniumsalzen, die wenigstens einen langkettigen organischen Rest aufweisen, in eine monomerlösliche Form überführt werden. Geeignete langkettige Carbonsäuren, bzw. deren Salze leiten sich von Fettsäuren, wie Caprinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linol-

60

65

säure und Linolensäure ab. Geeignete Amin sind beispielsweise primäre, linear oder verzweigt tätige Alkylamine mit 8 bis 22 C-Atomen im Alkylrest.

Zur Überführung der wasserlöslichen, ionischen Farbstoffe in eine monomerlösliche Form reicht es in der Regel aus, den Farbstoff mit der langkettigen Säure, bzw. dem langkettigen Amin oder dem jeweiligen Salz der Säure bzw. des Amins zusammenzugeben. Gegebenenfalls wird man die Komponenten in einem Lösungsmittel oder den Monomeren suspendieren und bis zur Lösung der Farbstoffe erwärmen, wobei man üblicherweise rührt und/oder in Inertgasatmosphäre arbeitet. Geeignete wasserlösliche anionische Farbstoffe sind bekannt und im Handel erhältlich. Bei diesen Farbstoffen handelt es sich in der Regel um Farbstoffe der vorgenannten Farbstoffklassen, beispielsweise um Mono- oder Disazofarbstoffe, die jeweils mindestens eine Sulfonsäuregruppe aufweisen, um Sulfonsäuregruppen tragende Triarylmethanfarbstoffe, um Kupferphthalocyaninsulfonsäure, um sulfonsäuregruppenhaltige Chinolinfarbstoffe oder Stilbenfarbstoffe. Beispielfhaft genannt seien die folgenden Nummern des Colour-Index:

Direct Yellow 4, 5, 11, 50, 127, 137, 147, 153;

Acid Orange 7, 8;

Direct Orange 15, 34, 102;

15 Direct Red 81, 239, 252-255;

Direct Violet 9, 51;

Acid Blue 9, 86;

Direct Blue 199, 218, 267, 273, 279, 281;

Acid Black 194, 208, 210, 221;

20 Direct Black 19, 161, 170 und 171.

Beispiele für kationische bzw. basische Farbstoffe umfassen beispielsweise Azo- und Disazofarbstoffe mit Aminogruppen oder Ammoniumgruppen, Triarylmethanfarbstoffe, oder Aminfarbstoffe, Methin- und Azamethinfarbstoffe, beispielsweise Basic Red 1, Basic Red 14, Basic Blue 7, Basic Blue 11, Basic Blue 26, Basic Violet 1, Basic Violet 4, Basic Violet 10 etc.

25 Weiterhin zählen zu den öllöslichen, d. h. in den Monomeren löslichen Farbstoffen auch Komplexe aus basischen und sauren Farbstoffen bzw. Komplexe aus anionischen und kationischen Farbstoffen, beispielsweise der Komplex aus Chrysoidinbase und Methanilgelbsäure.

Erfindungsgemäß umfassen die das farbstoffhaltige Polymerisat PF bildenden Monomere M1 wenigstens ein hydrophobes Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit im Bereich von 0,1 bis 60 g/l (bei 25°C und 1 bar). Die Monomere A machen in der Regel wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-% und insbesondere wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M1 aus.

Die Monomere A sind vorzugsweise ausgewählt unter

35 i) Estern von α,β -ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monocarbonsäuren und C₄-C₈-Dicarbonsäuren mit C₁-C₈-Alkanolen oder C₅-C₈-Cycloalkanolen. Beispiele für diese Mono- und Dicarbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für C₁-C₈-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sec-Butanol, t-Butanol, 2-Ethylhexanol und n-Octanol. Beispiele für C₅-C₈-Cycloalkanole sind Cyclopentanol und Cyclohexanol. Bevorzugte Ester sind Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Cyclohexylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat;

40 ii) Vinylestern von C₁-C₈-Monocarbonsäuren. Beispiele für Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Vinylhexanoat;

iii) vinylaromatischen Verbindungen, wie Styrol und α -Methylstyrol;

45 iv) C₂-C₆-Olefinen, wie Ethylen, Propen, 1-Buten, 2-Buten und Isobuten.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Monomere M1 neben den Monomeren A auch vernetzende bzw. vernetzend wirkende Monomere B umfassen. Durch die Monomere B wird eine bessere Einbindung des Farbstoffs in den farbstoffhaltigen Polymerisaten PF erreicht. Die Monomere B werden in der Regel in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M1 eingesetzt.

50 Bei den Monomeren B handelt es sich insbesondere um Monomere B1, die wenigstens 2 nichtkonjugierte Doppelbindungen aufweisen. Derartige Monomere B1 werden, sofern erwünscht, in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt.

Geeignete Monomere B1 umfassen z. B. die Vinyl-, Allyl- und Methallylester der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren ebenso wie die Ester dieser Säuren mit Tricyclodecenyalkohol, insbesondere die Ester der Methacrylsäure und der Acrylsäure, die Ester der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butandiolacrylat, Butandiolmethacrylat, Hexandiolacrylat, Hexandiolmethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tris(hydroxymethyl)ethantriacylat und -trimethacrylat, Pentaerythrittriacylat und -trimethacrylat, ferner die Allyl- und Methallylester von polyfunktionellen Carbonsäuren, wie Diallylmalat, Diallylfumarat, Diallylphthalat. Typische Monomere B1 sind auch Verbindungen, wie Divinylbenzol, Divinylnaphthol, Diallylnaphthol, Triallylcyanurat, N,N'-Divinyl und N,N'-Diallylimidazolidin-2-on, sowie Methylenbisacrylamid und Methylenbismethacrylamid.

65 Zu den Monomeren B zählen auch monoethylenisch ungesättigte Verbindungen B2, die anstelle der wenigstens einen weiteren ethylenisch ungesättigten Bindung eine funktionelle Gruppe aufweisen, die zur nachträglichen Vernetzung des Polymerisats oder zu einer Reaktion mit einer funktionellen Gruppe des Farbstoffs, die nicht zum Chromophor des Farbstoffs gehört, in der Lage ist. Üblicherweise sind derartige funktionelle Gruppen ausgewählt unter Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppen. Beispiele für Monomere B sind N-Alkylolamide der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. N-Methylol(meth)acrylamid, die Hydroxyalkylester der oben genannten ethylenisch un-

gesättigten Carbonsäuren, insbesondere Hydroxyethyl(meth)acrylat, die Bisacetonamide der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere N,N-Bisacetonyl(meth)acrylamid, ferner die Vinyl-, Allyl- und Methallylglycidylether, Glycidylester der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Glycidyl(meth)acrylat, und weiterhin die Ester von Acetylessigsäure mit den Hydroxyalkylestern der oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Acetylacetoxyethyl(meth)acrylat.

Die genannten Monomere B2 können, sofern gewünscht, in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, mitpolymerisiert werden. In der Regel wird die Gesamtmenge an Monomeren B1 und B2 30 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M1, nicht überschreiten.

Im Hinblick auf die Herstellbarkeit der erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen wässrigen Polymerdispersionen der Polymerisate PF hat es sich außerdem als vorteilhaft erwiesen, wenn bei der Polymerisation der Monomere M1 besonders hydrophobe Monomere mit einer Wasserlöslichkeit $< 0,01$ g/l (bei 25°C und 1 bar) zugegeben sind (Monomere C). Monomere C werden, sofern erwünscht, in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomere M1 verwendet.

Beispiele für Monomere G, die eine wie vorstehend geforderte geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, sind 2- und 4-n-Butylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, Ester aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und ≥ 12 C-Atome (in der Regel bis zu 30 C-Atome) aufweisenden Alkanolen wie z. B. Laurylacrylat und Stearylacrylat. Aber auch Ester aus Vinylalkohol oder Allylalkohol und ≥ 9 C-Atome (in der Regel bis zu 30 C-Atome) aufweisenden Alkancarbonsäuren, wie z. B. Vinylnonanoat, Vinyldecanoat, Vinylaurat und Vinylstearat, sowie im Handel befindliche Monomere VEOVA® 9-11 (VEOVA X ist ein Handelsname der Firma Shell und steht für Vinylester von Carbonsäuren, die auch als Versatic® X-Säuren bezeichnet werden), sind solche Monomere C. Aber auch Makromonomere wie Oligopropenacrylat sind solche Monomere C (ganz allgemein sind Makromonomere polymere oder oligomere Verbindungen, die wenigstens eine, meist endständige, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen; ihr relatives zahlenmittleres Molekulargewicht sollte für eine Verwendbarkeit als geringst wasserlösliches Monomeres C vorzugsweise nicht mehr als 100.000 betragen; in der Regel wird dieses relative zahlenmittlere Molekulargewicht 1.000 bis 50.000 bzw. 2.000 bis 50.000 betragen; Makromonomere sind dem Fachmann bekannt; ihre Herstellung ist beispielsweise in Makromol. Chem. 223 (1994) S. 29 bis 46 beschrieben), Ganz allgemein kommen als geringst wasserlösliche Monomere C alle diejenigen in Betracht, deren molare Löslichkeit bei 25°C und 1 atm in Wasser geringer als die entsprechende Löslichkeit von Laurylacrylat ist. Solche Monomeren G sind z. B. auch das Methacryloyl-Polybutylacrylat AB-6 und das Methacryloyl-Polystyrol A5-6 der Fa. Toa Gosei Kagaku KK (JP), die beide ein zahlenmittleres relatives Molekulargewicht von 6000 aufweisen. Aber auch Polyol 130 und Polyol 110 der Hüls AG (stereospezifisches, niedrigviskoses Polybutadien (75% 1,4-cis, 24% 1,4-trans, 1% vinyl), dessen dynamische Viskosität bei 20°C 3.000 mPa · s beträgt) bilden als Makromonomere mit geringer Wasserlöslichkeit einsetzbare Monomere C.

Anstelle der Verwendung von Monomeren B kann es auch von Vorteil sein, Verbindungen C' mit einer Wasserlöslichkeit $< 0,01$ g/l einzusetzen. Derartige Verbindungen C' können gemeinsam mit den Monomeren C oder anstelle der Monomeren C verwendet werden. Verbindungen C' werden vorzugsweise in Mengen weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere M1, verwendet.

Ein Beispiel für eine Verbindung C' ist Acronal® A 150 F, ein Poly-n-butylacrylat der BASF AG, dessen 50 gew.-%ige Lösung in Ethylacetat bei 23°C und 1 atm eine Viskosität (bestimmt nach ISO 3219, DIN 53 019, bei 250 s⁻¹) von 33 mPa · s aufweist.

Aber auch PnBa, ein Hochtemperaturlösungspolymerisat des n-Butylacrylats (120°C in Isopropanol) mit einem bei 25°C in Isopropanol bestimmten K-Wert von 24, kommt als Verbindung C' in Betracht. Der K-Wert ist eine relative Viskositätszahl, die in Analogie zur DIN 53 726 bestimmt wird. Er beinhaltet die Fließgeschwindigkeit des reinen Lösungsmittels relativ zur Fließgeschwindigkeit der 0,1 gew.-%igen Lösung des Polymerisats im selben Lösungsmittel (vgl. auch Cellulosechemie, Vol. 13 (1932), S. 58–64, und Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23, S. 967–968). Der K-Wert ist ein Maß für das mittlere Molekulargewicht eines Polymerisats. Ein hoher K-Wert entspricht dabei einem hohen mittleren Molekulargewicht.

Mögliche Verbindungen C' sind ferner Harze wie Kollophoniumharze (vgl. Ullmann's Encycl. Techn. Chem., 4. Auflage (1976), Vol. 12, S. 525–538) und Kohlenwasserstoffharze (vgl. Encycl. Polym. Sci. Eng. (1987) Vol. 7, S. 758–782), wie z. B. Kristalex F 85 der Fa. Hercules. Beispielhaft genannt sei Foral® 85 E, ein Glycerinester von hochhydriertem Kollophoniumharz (Erweichungspunkt: 86°C) der Fa. Hercules. Weiter kommen als Verbindungen C' Polystyrole in Betracht (vgl. C. M. Miller et al., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 32, 2365–2376, 1994).

Aber auch sonstige wasserunlösliche, öllösliche Substanzen wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Hexadekan), Filmbildungsmittel oder Weichmacher wie Plastilit® 3060 der BASF (ein technisches Gemisch der Di-n-butylester von C₄-C₆-Dicarbonsäuren) kommen als Verbindungen C' in Betracht.

Die Monomere M1 können weiterhin auch solche Monomere D umfassen, deren Homopolymerisate eine erhöhte Wasserlöslichkeit (d. h. > 60 g/l bei 25°C) aufweisen. Derartige Monomere D dienen als modifizierende Monomere und werden – sofern erwünscht – in der Regel in Mengen < 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, vorzugsweise < 10 Gew.-%, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, verwendet. Zu den Monomeren D zählen sowohl monoethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer Säuregruppe, z. B. einer COOH, SO₃H oder einer PO₃H₂-Gruppe, die auch in Salzform vorliegen kann (im Folgenden als anionische Monomere bezeichnet); monoethylenisch ungesättigte, kationische Monomere, insbesondere solche mit einer quartären Ammoniumgruppe (d. h. einer R₃N⁺-Gruppe, worin R für Wasserstoff oder Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl steht) oder einer Immoniumgruppe (d. h. einer =N⁺(R)-Gruppe, worin R für Wasserstoff oder Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl steht); und monoethylenisch ungesättigte, neutrale Monomere. Die Menge an Monomeren D, bezogen auf die Gesamtmonomermenge kann bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren D, betragen.

Beispiele für monoethylenisch ungesättigte anionische Monomere D sind 3 bis 6 C-Atome aufweisende, monoethyle-

nisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure, Acryloyloxyglykolsäure, Methacryloyloxyglykolsäure, monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren, z. B. Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinyl-naphthalinsulfonsäure und (Meth)acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, weiterhin Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Methallylphosphonsäure, Styrolphosphonsäure, und (Meth)acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, sowie deren wasserlösliche Salze, z. B. deren Alkalimetallsalze oder deren Ammoniumsalze, insbesondere deren Natriumsalze. Beispiele für neutrale Monomere D sind insbesondere die Amide monoethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylamid, Methacrylamid und Maleinimid, weiterhin N-Vinylactame mit 3 bis 8 C-Atomen, wie N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam sowie Acrylnitril. Geeignete kationische Monomere D sind insbesondere die Quaternisierungsprodukte und Protonierungsprodukte von monoethylenisch ungesättigten Aminen, beispielsweise die Quaternisierungsprodukte von Dialkylaminoalkylestem monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. die Quaternisierungsprodukte von Dimethylaminoethylacrylat oder -methacrylat, und von Diethylaminoethylacrylat oder -methacrylat sowie die Quaternisierungsprodukte von 1-Vinylimidazolen wie 1-Vinylimidazol und 1-Vinyl-2-methylimidazol mit C₂-C₁₀-Oxiranen, C₁-C₁₀-Alkylhalogeniden oder C₁-C₁₀-Dialkylsulfaten, beispielsweise mit Methylhalogenid, Ethylhalogenid, Methylsulfat oder Ethylsulfat. Derartige Monomere sind beispielsweise aus der EP-A 246580 und der US 4,859,756 bekannt. Die Quaternisierungsprodukte von 1-Vinylimidazolen werden im Folgenden auch als Vinylimidazolium-Salze, die Quaternisierungsprodukte von Aminoalkylacrylaten bzw. -methacrylaten als (Meth)acryloyloxyalkylammonium-Salze bezeichnet.

Ferner hat es sich als günstig erwiesen, wenn das farbstoffhaltige Polymerisat PF eine Glasübergangstemperatur T_G von wenigstens 20°C, vorzugsweise wenigstens 40°C und insbesondere wenigstens 60°C aufweist. Als Glasübergangstemperatur gilt hier und im Folgenden die nach ASTM D 3418-82 mittels Differenzialthermoanalyse bestimmte "Mid-Point-Temperature". Eine Abschätzung der Glasübergangstemperatur ist anhand der jeweiligen Monomierzusammensetzung mittels der Fox-Gleichung möglich.

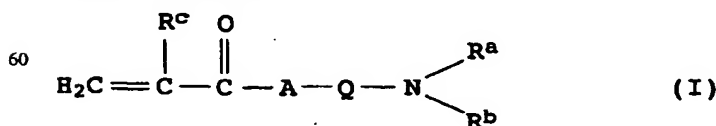
Erfindungsgemäß liegt das farbstoffhaltige Polymer PF in der erfindungsgemäßen Zubereitung in Form dispers verteilter Polymerteilchen vor. Dabei hat es sich als günstig erwiesen, dass die Polymerteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser d_z im Bereich von 10 bis 1.000 nm, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 500 nm und insbesondere im Bereich von 100 bis 400 nm aufweisen. Bei dem mittleren Teilchendurchmesser d_z handelt es sich um den Z-mittleren Teilchendurchmesser, bestimmt durch quasi elastische, dynamische Lichtstreuung (berechnet durch unimodale Analyse der Autocorrelationsfunktion). Üblicherweise verwendet man zur Bestimmung des Z-mittleren Teilchendurchmessers einen Coulter N4 Plus Particle Analyzers der Fa. Coulter Scientific Instruments. Die Messungen werden in der Regel an verdünnten wässrigen Polymerdispersionen (z. B. 0,01 gew.-%ig) bei Normalbedingungen (1 bar, 25°C) vorgenommen.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Komponenten 2 ein amphiphiles Copolymer CP mit Aminogruppen und/oder quartären Ammoniumgruppen. Unter amphiphil versteht man, dass das Copolymer CP sowohl hydrophobe Bereiche, resultierend aus den Monomeren a und hydrophile Bereiche, resultierend aus den Monomeren b und gegebenenfalls c aufweist. Die Polymere CP sind in der Regel in Wasser löslich, d. h. ihre Löslichkeit in Wasser ist ausreichend hoch, dass sie in den erfindungsgemäßen Zubereitungen und/oder bei der Herstellung der Polymerisate PF in der wässrigen Phase in gelöster Form vorliegen. Derartige Copolymere weisen in der Regel ein zahlenmittleres Molekulargewicht von höchstens 50.000 g/mol, vorzugsweise höchstens 12.000 g/mol auf. In der Regel wird das zahlenmittlere Molekulargewicht wenigstens 500 g/mol betragen. Dementsprechend beträgt der mittlere Polymerisationsgrad in der Regel nicht mehr als 400 und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 100, z. B. 10 bis 50.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten das Copolymer CP in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 30 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des farbstoffhaltigen Polymerisats PF in der Zubereitung.

Für die Herstellung der Copolymere CP geeignete Monomere a sind die unter den Monomeren A genannten monoethylenisch ungesättigten, hydrophoben Monomere. Bevorzugte Monomere a sind die vorgenannten Monomere A, insbesondere vinylaromatische Monomere, die Carbonsäureester ethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Monocarbonsäuren und die Ester monoethylenisch ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren mit einwertigen C₁-C₁₈-Alkanolen oder C₅-C₁₀-Cycloalkanolen. Hierunter bevorzugt sind die Ester der Acrylsäure und die der Methacrylsäure mit vorzugsweise C₁-C₈-Alkanolen, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat und tert.-Butylmethacrylat, sowie Styrol und α-Methylstyrol. Besonders bevorzugtes Monomer a ist Styrol.

Monomere b mit basischen Stickstoffatomen (Monomere b1) sind beispielsweise ausgewählt unter solchen Monomeren, die eine, zwei oder drei primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen aufweisen oder solche mit einem basischen Stickstoffheterozyklus. Zu den Monomeren b mit basischem Stickstoffheterozyklus zählen beispielsweise N-Vinylimidazol und Vinylpyridine. Bevorzugt sind Monomere b1 mit einer primären, sekundären oder tertiären Aminogruppe und hierunter insbesondere solche der allgemeinen Formel I



worin

A für O oder NH

Q für C₁-C₈-Alkylen und

R^c für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen, und

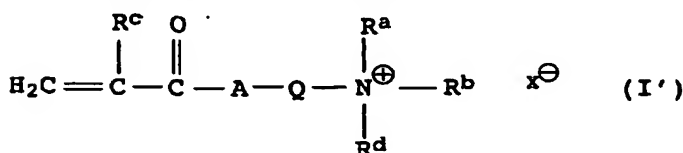
R^a, R^b unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Wasserstoff

bedeuten.

Vorzugsweise steht in Formel I die Gruppe Q für C₂-C₆-Alkylen, insbesondere für 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,1-Dimethyl, 1,2-Ethylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen. R^c steht vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl. R^a und R^b stehen vorzugsweise unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl. Beispiele für bevorzugte Monomere b der allgemeinen Formel I sind Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dibutylaminopropylacrylat, Dibutylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, N-(3-Acrylamidopropyl)-N,N'-dimethylamin, und N-(3-Methacrylamidopropyl)-N,N'-dimethylamin.

Monomere b₂ mit quartären Ammoniumgruppen sind solche, die durch Quaternisierung der vorgenannten Monomere b₁ erhältlich sind. Bekannte Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Benzylchlorid, Methylbromid, Ethylchlorid, Butylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Beispiele für Monomere b₂ sind die bei den Monomeren D genannten kationischen Monomere.

Dementsprechend sind bevorzugte Monomere b₂ die Verbindungen der allgemeinen Formel I'



worin

A für 0 oder NH

Q für C₁-C₈-Alkylen und

R^c für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen, und

R^a, R^b und R^d unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Wasserstoff bedeuten und

X[⊖] für ein Anionenäquivalent steht.

Typische Anionenäquivalente sind Halogenide, z. B. Chlorid, Bromid oder Iodid, 1/2 SO₄^{2⊖}, CH₃OSO₃[⊖], C₂H₅OSO₃[⊖], OH[⊖], ClO₄[⊖].

Unter den Monomeren b sind die Monomere b₁ bevorzugt und hierunter solche der Formel I, z. B. die vorgenannten N,N-Dialkylaminoalkylen(meth)acrylate und hierunter besonders bevorzugt Dimethylaminopropylacrylat und Dimethylaminopropylmethacrylat.

Ferner kann das Copolymer CP wenigstens ein mit den Monomeren a und b copolymerisierbares Monomer c enthalten, das in der Regel eine Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l (bei 25°C und 1 bar) aufweist, und das somit den eingangs genannten Monomeren D entspricht. Monomere c sind vorzugsweise ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren (Monomere c₁), den Amid- und monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren (Monomere c₂) und den Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren (Monomere c₃). Als Monomere c enthält das erfindungsgemäße Copolymer CP vorzugsweise Monomere c₁ und/oder Monomere c₃. Zu den Monomeren c₁ zählen die unter Monomeren D genannten α,β-monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Mono- und C₄-C₈-Dicarbonsäuren, wobei C₃-C₈-Monocarbonsäuren und insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Monomere c₂ sind beispielsweise die C₃-C₆-Amide monoethylenisch ungesättigter C₃-C₈-Monocarbonsäuren, z. B. Acrylamid und Methacrylamid. Beispiele für Monomere c₃ sind Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Acrylsäureanhydrid und Methacrylsäureanhydrid. Beispiele für weitere Monomere c, die von den Monomeren c₁ bis c₃ verschieden sind, sind Acrylnitril und Methacrylnitril sowie die N-C₁-C₄-Alkylolamide monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, wie N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid.

Die Copolymere CP enthalten in der Regel, bezogen auf 1 Mol Monomere b

- 1 bis 20 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 10 Mol, insbesondere 3 bis 8 Mol wenigstens eines Monomers a,
- 0 bis 3 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 1,5 Mol wenigstens eines Monomers c, ausgewählt unter den Monomeren c₁ und c₃, und/oder
- 0 bis 7 Mol, vorzugsweise 0 bis 1 Mol, z. B. 0,1 bis 1 Mol, eines oder mehrerer Monomere c₃.

Neben den vorgenannten Monomeren a, b, c können die Copolymere CP auch weitere, damit copolymerisierbare Monomere d in einpolymerisierter Form enthalten. Beispiele für geeignete Monomere d sind die vorgenannten vernetzenden oder vernetzbaren Monomere B.

Die Copolymere CP sind je nach dem, ob sie Monomere c₁ oder c₃ enthalten, amphoter oder schwach basisch, wobei amphotere Polymere CP, d. h. solche, die wenigstens eine Monomersorte c₁ oder c₃ einpolymerisiert enthalten, bevorzugt sind. Die Copolymere CP wirken als Emulgator und stabilisieren die Polymere PF in der erfindungsgemäßen Zubereitung.

Die Copolymere CP und ihre Herstellung sind aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus der EP-A 0051144 bekannt oder können in Analogie zu den dort genannten Herstellungsvorschriften hergestellt werden. Die Herstellung kann beispielsweise durch radikalische Polymerisation der Monomere a, b, c in Substanz oder in Lösung, vorzugsweise in einem sauren wässrigen Polymerisationsmedium durchgeführt werden. Die Herstellung kann aber auch nach anderen Polymerisationsmethoden erfolgen. Die radikalische Polymerisation führt in der Regel zu statistischen Copolymeren CP.

Bei der Lösungspolymerisation arbeitet man in der Regel in einem mit Wasser mischbaren, organischen Lösungsmittel, das bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% Wasser enthalten kann. Vorzugsweise löst das Lösungsmittel die Monomeren M₂ homogen. Als Lösungsmittel verwendet man beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Alkohole, wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, Ketone, wie Aceton und Methyl ethylketon, oder Amide, wie Dimethylformamid. Man kann selbstverständlich auch Lösungsmittelmischungen verwenden. Bevorzugt sind Essig-

säure und Mischungen aus Essigsäure und Aceton. Vorzugsweise wird unter weitgehendem Ausschluss von Wasser gearbeitet. Die Polymerisationstemperatur beträgt bei der Lösungspolymerisation 20 bis 160°C und vorzugsweise 60 bis 140°C. Die Polymerisation kann in Gegenwart von 0,1 bis 15 Gew.-% Reglern durchgeführt werden.

Wegen weiterer Details zu den Copolymeren CP und ihrer Herstellung sei hiermit ausdrücklich auf die EP-A 51144 verwiesen, auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die Herstellung der farbstoffhaltigen Polymerisate PF ist in der älteren Patentanmeldung PCT/EP99/00157 beschrieben. Auf die Offenbarung dieser Patentanmeldung zur Herstellung farbstoffhaltiger Polymerisate wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen. Die Herstellung erfolgt in der Regel durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Öl-in-Wasser-Emulsion der Monomere M1, worin die Monomertröpfchen (= Emulsionströpfchen) den Farbstoff in gelöster Form enthalten. Bevorzugt weisen die Tröpfchen einen mittleren Teilchendurchmesser d_z von ≤ 500 nm und insbesondere ≤ 400 nm auf. In der Regel wird d_z wenigstens 40 nm und vorzugsweise wenigstens 100 nm betragen. Die Tröpfchengröße der Öl-in-Wasser-Emulsion der Monomere wird ähnlich wie die Teilchengröße der Polymerisateilchen des Polymerisats PF durch quasielastische, dynamische Lichtstreuung ermittelt. Vorzugsweise weisen die Tröpfchen in der farbstoffhaltigen Monomeremulsion eine weitgehend einheitliche Größe auf, d. h. der Quotient $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ hat einen Wert ≤ 1 , vorzugsweise $\leq 0,5$, insbesondere $\leq 0,25$. Hierin steht d_n für den Teilchendurchmesser, den n Gew.-% der Emulsionströpfchen unterschreiten. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation in Gegenwart des Copolymeren CP.

Zur Herstellung der farbstoffhaltigen Monomeremulsionen, worin die Emulsionströpfchen den Farbstoff gelöst oder molekulardispers verteilt enthalten, löst man zunächst den Farbstoff in den zu polymerisierenden Monomeren M1. Die so erhaltene Farbstofflösung wird dann nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Einrühren oder Dispergieren in einer wässrigen Lösung einer oberflächenaktiven Substanz, in eine Öl-in-Wasser-Emulsion überführt. Die so erhaltenen wässrigen Emulsionen weisen in der Regel mittlere Tröpfchengrößen d_z oberhalb von 1.000 nm auf. Es hat sich bewährt, diese sog. "Makroemulsionen" in Monomeremulsionen mit Tröpfchengrößen ≤ 500 nm zu überführen. Die Polymerisation von Monomeremulsionen mit Tröpfchengrößen ≤ 500 nm führt zu besonders hochwertigen farbstoffhaltigen Polymerisaten PF. Derartige Monomeremulsionen werden auch als "Mini-Emulsionen" bezeichnet (vgl. P. L. Tang, E. D. Sudol, C. A. Silebi und M. S. El-Aasser in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, S. 1059-1066 [1991]). Zu diesem Zweck werden vor der Polymerisation zu Mini-Emulsionen die konventionellen Monomeremulsionen vorzugsweise homogenisiert.

Für die Homogenisierung können beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren angewendet werden. Die Feinverteilung der Komponenten wird in diesen Maschinen durch einen hohen lokalen Energieeintrag erzielt. Zwei Varianten haben sich diesbezüglich besonders bewährt.

Bei der ersten Variante wird die wässrige Makroemulsion über eine Kolbenpumpe auf über 1.000 bar verdichtet und anschließend durch einen engen Spalt entspannt. Die Wirkung beruht hier auf einem Zusammenspiel von hohen Scher- und Druckgradienten und Kavitation im Spalt. Ein Beispiel für einen Hochdruckhomogenisator, der nach diesem Prinzip funktioniert, ist der Niro-Soavi Hochdruckhomogenisator Typ NS1001L Panda.

Bei der zweiten Variante wird die verdichtete wässrige Makroemulsion über zwei gegeneinander gerichtete Düsen in eine Mischkammer entspannt. Die Feinverteilungswirkung ist hier vor allem von den hydrodynamischen Verhältnissen in der Mischkammer abhängig. Ein Beispiel für diesen Homogenisatortyp ist der Microfluidizer Typ M 120 E der Microfluidics Corp. In diesem Hochdruckhomogenisator wird die wässrige Makroemulsion mittels einer pneumatisch betriebenen Kolbenpumpe auf Drücke von bis zu 1.200 atm komprimiert und über eine sogenannte "interaction chamber" entspannt. In der "interaction chamber" wird der Emulsionsstrahl in einem Mikrokanalsystem in zwei Strahlen aufgeteilt, die unter einem Winkel von 180° aufeinandergeführt werden. Ein weiteres Beispiel für einen nach dieser Homogenisierungsart arbeitenden Homogenisator ist der Nanojet Typ Expo der Nanojet Engineering GmbH. Allerdings sind beim Nanojet anstatt eines festen Kanalsystems zwei Homogenisierventile eingebaut, die mechanisch verstellt werden können.

Neben den zuvor erläuterten Prinzipien kann die Homogenisierung aber z. B. auch durch Anwendung von Ultraschall (z. B. Branson Sonifier II 450) erfolgen. Die Feinverteilung beruht hier auf Kavitationsmechanismen. Für die Homogenisierung mittels Ultraschall sind beispielsweise die in der GB 22 50 930 A und der US 5,108,654 beschriebenen Vorrichtungen geeignet. Die resultierende Tröpfchengröße hängt in bekannter Weise u. a. von der Konzentration des Emulgators sowie von der bei der Homogenisierung eingetragenen Energie ab und ist daher z. B. durch entsprechende Veränderung des Homogenisierungsdrucks bzw. der entsprechenden Ultraschallenergie gezielt einstellbar. Die Anwendung von Ultraschall hat sich zur Herstellung der farbstoffhaltigen Mini-Emulsionen besonders bewährt und führt in der Regel zu besonders hochwertigen farbstoffhaltigen Polymerisaten PF. Demnach sind erfindungsgemäß solche Zubereitungen bevorzugt, worin das farbstoffhaltige Polymerisat PF durch Polymerisation einer Mini-Emulsion erhältlich ist, wobei die Mini-Emulsion erhältlich ist durch:

- i) Lösen des Farbstoffs F in den Monomeren M1,
- ii) Erzeugen einer konventionellen, farbstoffhaltigen Emulsion durch Emulgieren der Monomere in Gegenwart wenigstens einer oberflächenaktiven Verbindung, vorzugsweise in Gegenwart wenigstens eines Copolymeren CP, und
- iii) Homogenisieren der konventionellen Emulsion mittels Ultraschall zu einer farbstoffhaltigen Mini-Emulsion.

Für die Herstellung der Mini-Emulsion aus konventionellen Emulsionen mittels Ultraschall hat sich insbesondere die in der DE-A 197 56 874 beschriebene Vorrichtung bewährt. Hierbei handelt es sich um eine Vorrichtung, die einen Reaktionsraum oder einen Durchflussreaktionskanal und wenigstens ein Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen auf den Reaktionsraum bzw. den Durchflussreaktionskanal aufweist, wobei das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen so ausgestaltet ist, dass der gesamte Reaktionsraum, bzw. der Durchflussreaktionskanal in einem Teilabschnitt, gleichmäßig mit Ultraschallwellen bestrahlt werden kann. Zu diesem Zweck ist die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschallwellen so ausgestaltet, dass sie im Wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums entspricht bzw., wenn der Reaktionsraum ein Teilabschnitt eines Durchfluss-Reaktionskanals ist, sich im Wesentlichen über die gesamte Breite des Kanals erstreckt, und dass die zu der Abstrahlfläche im Wesentlichen senkrechte Tiefe des Reaktions-

raums geringer als die maximale Wirkungstiefe der Ultraschallübertragungsmittel ist. Wegen weiterer Details wird an dieser Stelle auf die DE-A 197 56 874 verwiesen.

Als oberflächenaktive Substanzen zur Herstellung der Emulsionen kommen grundsätzlich alle für die Emulsionspolymerisation bekannten, oberflächenaktiven Substanzen in Betracht, wobei neutrale und kationische Emulgatoren sowie neutrale oder kationische Schutzkolloide bevorzugt sind. Als besonders bevorzugte oberflächenaktive Substanz wird das eingangs beschriebene Copolymer CP eingesetzt. Dieses kann allein oder zusammen mit weiteren neutralen oder kationischen Emulgatoren und/oder weiteren neutralen oder kationischen Schutzkolloiden eingesetzt werden. Wie bereits erwähnt, wirkt das Copolymer CP emulgierend auf die Monomertröpfchen und ist daher mit einem Schutzkolloid vergleichbar.

Beispiele für geeignete neutrale Emulgatoren sind ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₉), ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈ bis C₃₆) und ethoxylierte Oxoalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈ bis C₃₆).

Beispiele für kationische Emulgatoren sind Alkylammoniumhalogeniden mit wenigstens einer langkettigen Alkylgruppe, z. B. Dodecyltrimethylammoniumchlorid, -bromid, Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Dimethyl-C₁₂/C₁₄-alkylbenzylammoniumchlorid oder -bromid.

Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192–208, sowie in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Weinheim 1987, Vol. 9a, S. 313–318.

Schutzkolloide sind wasserlösliche, organische Polymere. Diese vermögen die Oberflächenspannung von Wasser kaum zu verringern und weisen im Unterschied zu Emulgatoren in der Regel oberhalb von 1.000, vorzugsweise oberhalb 2.000 liegende relative Molekulargewichte auf.

Beispiele für kationische Schutzkolloide sind die Homo- und Copolymere monoethylenisch ungesättigter kationischer Monomere beispielsweise Homo- und Copolymere von quaternisiertem N-Vinylimidazolen oder von quaternisiertem Dialkylaminoalkylacrylaten und -methacrylaten mit beispielsweise N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam. Weiterhin zählen hierzu kationisch modifizierte Stärken.

Neutrale Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, teilverseifte Homo- und Copolymere des Vinylacetats, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere, modifizierte Stärken, Cellulosederivate, Polyvinylpyrrolidon sowie Copolymere des Vinylpyrrolidons mit neutralen Monomeren z. B. mit Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder mit Methylmethacrylat.

Die vorgenannten oberflächenaktiven Substanzen verbleiben naturgemäß nach der Herstellung in den wässrigen Dispersionen des farbstoffhaltigen Polymerisats PF und bestimmen dessen anwendungstechnischen Eigenschaften. Für die Papiermassefärbung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Zubereitungen keine anionischen, oberflächenaktiven Substanzen aufweisen. Insbesondere erfolgt bereits die Herstellung der farbstoffhaltigen Polymerisate PF in Abwesenheit von anionischen, oberflächenaktiven Substanzen.

Eine Methode zur Herstellung der farbstoffhaltigen Polymerisate PF besteht darin, dass man die Gesamtmenge der farbstoffhaltigen Emulsion im Polymerisationsgefäß vorlegt. Die Polymerisation wird gestartet, indem man wenigstens einen Teil des Initiators zugibt und anschließend auf Polymerisationstemperatur erwärmt. Die verbleibende Initiatormenge gibt man dann kontinuierlich, portionsweise oder auf einmal zur Polymerisationsreaktion. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform erwärmt man zuerst auf Polymerisationstemperatur und gibt dann den Initiator in der oben beschriebenen Weise zu.

Nach einer anderen Methode gibt man die farbstoffhaltige Emulsion kontinuierlich, mit konstanter oder zunehmender Zulauftrate, oder portionsweise, vorzugsweise nach Maßgabe des Fortschreitens der Polymerisation, in das auf Reaktionstemperatur befindliche Polymerisationsgefäß, das Wasser und vorzugsweise einen Teil des Initiators, insbesondere 1 bis 20% der gesamten Initiatormenge, enthält. Parallel zur Monomerzugabe erfolgt die Zugabe des Initiators. Hierbei kann die farbstoffhaltige Emulsion in einer separaten Stufe vor Beginn der Polymerisation oder kontinuierlich nach Maßgabe ihres Verbrauchs, beispielsweise unter Anwendung der in der DE-A 197 56 874 beschriebenen Vorrichtung, hergestellt werden.

Vorzugsweise wird der radikalische Polymerisationsinitiator in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt. Üblicherweise befindet sich der Initiator nicht in der farbstoffhaltigen Monomeremulsion.

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen prinzipiell alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische Polymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Peroxide, Hydroperoxide als auch um Azoverbindungen handeln.

Häufig werden für die Herstellung der farbstoffhaltigen Polymerisate PF radikalische Polymerisationsinitiatoren eingesetzt, die unter Polymerisationsbedingungen in Wasser löslich sind. Beispiele für solche Polymerisationsinitiatoren sind z. B. die Peroxodischwefelsäure und ihre Ammonium- und Alkalimetallsalze sowie Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, oder salzartige Azoverbindungen, z. B. 2,2'-Azo-bis-2-amidinopropan-Dihydrochlorid. Selbstverständlich können als solche wasserlöslichen, radikalischen Polymerisationsinitiatoren auch kombinierte Systeme, die aus wenigstens einem Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind (nachfolgend Redoxinitiatoren genannt), verwendet werden. Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise das Natriumsalz der Hydroxymethansulfonsäure, Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumthiosulfat, das Acetonbisulfit-Addukt, Triethylamin, Hydrazin oder Hydroxylamin, weiterhin Ascorbinsäure, Glykolsäure und Weinsäure.

Häufig umfassen die kombinierten Systeme zusätzlich eine geringe Menge einer im wässrigen Medium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann (redoxaktive Metallverbindung). Beispiele hierfür sind Kupfer(II)-salze, Eisen(II)-salze oder eine Kombination aus wasserlöslichen Eisen- und Vanadium-Salzen benutzt.

Zur Herstellung der Polymerisate PF können auch öllösliche, d. h. in den Monomeren lösliche Initiatoren eingesetzt werden. Unter den öllöslichen Initiatoren sind die C₄-C₁₂-Peroxocarbonsäuren, die Ester von C₄-C₁₂-Peroxocarbonsäuren, z. B. Peroctoate und Perbenzoate, wie tert.-Butylperoctoat und tert.-Butylperbenzoat und die Diacylperoxide, wie

Dibenzoylperoxid geeignet.

- Als besonderes vorteilhaft haben sich Initiatoren erwiesen, die wenigstens ein nichtionisches Peroxid, insbesondere Wasserstoffperoxid umfassen (neutrale Initiatorsysteme). Derartige Initiatoren werden, sofern wasserlöslich, häufig zusammen mit wenigstens einem der vorgenannten Reduktionsmittel eingesetzt (Redoxinitiatoren). Beispiele für solche Kombinationen sind z. B. Wasserstoffperoxid/Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure sowie Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Die vorgenannten nichtionischen Initiatoren können auch ohne Reduktionsmittel eingesetzt werden. Bezogen auf die radikalisch zu polymerisierenden Monomeren werden üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 8 Gew.-% und häufig 0,5 bis 5 Gew.-% an radikalischen Polymerisationsinitiatoren verwendet. Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation auch durch Einwirkung von z. B. aktinischer Strahlung ausgelöst werden.

- Die Polymerisationstemperatur richtet sich beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel nach der Zerfallstemperatur des eingesetzten radikalischen Polymerisationsinitiators. Redoxinitiatorsysteme zerfallen in der Regel bei besonders niedrigen Temperaturen. Letztere sind erfindungsgemäß unter dem Aspekt einer verringerten Koagulatbildung bevorzugt. Typische Polymerisationstemperaturen betragen 0°C bis 95°C, häufig 30°C bis 90°C. Bei Anwendung von erhöhtem Druck kann die Polymerisationstemperatur auch bis zu 120°C und mehr betragen. Üblicherweise wird bei Normaldruck (1 atm) polymerisiert.

Die so erhaltenen, farbstoffhaltigen Polymerdispersionen weisen Feststoffgehalte bis zu 60 Gew.-% auf. Üblich sind Feststoffgehalte im Bereich von 20 bis 50 Gew.-%.

- Die farbstoffhaltigen, wässrigen Polymerisatdispersionen können, sofern sie in Gegenwart des Copolymers CP hergestellt worden sind, direkt als solche zur Färbung von Papier eingesetzt werden. Sie können jedoch auch mit Hilfe anderer oberflächenaktiver Substanzen hergestellt werden und anschließend durch Abmischen mit den Copolymeren CP in der oben angegebenen Menge in die erfindungsgemäßen, farbstoffhaltigen Zubereitungen überführt werden, die dann zur Papierfärbung eingesetzt werden. Weiterhin ist es möglich, die wässrigen Dispersionen des farbstoffhaltigen Polymers PF und das Copolymer CP separat zu der zu färbenden Papiermasse zu geben.

- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch in sprühtrockneter Form zu der wässrigen Papiermasse zugegeben werden. Verfahren zur Sprühtrocknung wässriger Polymerisatdispersionen sind bekannt. Wie bei der Trocknung der erfindungsgemäßen, farbstoffhaltigen wässrigen Zubereitungen erhältlichen Polymerisatpulver sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- Bei einer Sprühtrocknung wird beispielsweise so vorgegangen, dass man die zu trocknenden Polymerisatdispersionen in einem üblichen Trockenturm in einem Warmluftstrom versprüht. Hierbei liegt die Eingangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von 100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 160°C, und die Ausgangstemperatur des Warmluftstroms im Bereich von 30 bis 90°C und vorzugsweise 60 bis 80°C liegt. Das Versprühen der wässrigen Polymerisatdispersion im Warmluftstrom kann beispielsweise mittels Ein- oder Mehrstoffdüsen oder über eine rotierende Scheibe erfolgen. Die Abscheidung der Polymerisatpulver erfolgt normalerweise unter Verwendung von Zyklonen oder Filterabscheidern. Die versprühte, wässrige Polymerisatdispersion und der Warmluftstrom werden vorzugsweise parallel geführt.

Vorzugsweise erfolgt die Trocknung der erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen in Gegenwart üblicher neutraler und/oder kationischer Trocknungshilfsmittel. Beispiele hierfür sind: Polyvinylalkohole (siehe z. B. EP-A-56 622, EP-A-680 993, DE-A-22 14 410 und DE-A-26 14 261), Polyvinylpyrrolidone (siehe z. B. DE 22 38 903 und EP 576 844) oder die Copolymere CP.

- Die erfindungsgemäßen, farbstoffhaltigen Zubereitungen als auch die daraus hergestellten Polymerpulver sind besonders zur Färbung von Papier und insbesondere zur Masse-Färbung von Papier geeignet. Demnach betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen, farbstoffhaltigen Zubereitungen als auch der daraus hergestellten Polymerpulver zum Färben von Papier. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Färben von Papier, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eines der farbstoffhaltigen Polymerisate PF und ein statistisches Copolymer CP separat oder eine der erfindungsgemäßen, farbstoffhaltigen Zubereitungen oder eines der erfindungsgemäßen farbstoffhaltigen Polymerisatpulver dem Papierstoff zusetzt und diesen anschließend unter Bildung von gefärbtem Papier entwässert.

- Zur Färbung des Papiers werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen oder das farbstoffhaltige Polymerisatpulver in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% (jeweils gerechnet als farbstoffhaltiges Polymerisat PF), bezogen auf die trockenen Feststoffe in der Pulpe dem zu entwässernden Papierstoff zugesetzt. Der Farbstoffgehalt wird dabei vorzugsweise so gewählt, dass er im Bereich von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30, bezogen auf das Polymerisat PF liegt. Der Farbstoffgehalt in der Pulpe liegt etwa im Bereich von 0,01 bis 5 und vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die trockenen Feststoffe in der Pulpe.

- Als Faserstoffe zur Herstellung der Papierpulpen kommen sämtliche dafür gebräuchliche Qualitäten in Betracht, beispielsweise Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschnitz, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfite- und Natronzellstoffe in Betracht. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Chenaf. Zur Herstellung der Pulpen kann auch Altpapier eingesetzt werden, entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen. Des Weiteren können den zu färbenden Papiermassen im Bedarfsfall auch anorganische Füllstoffe, wie Kaolin, Kreide oder Talkum oder Weißpigmente, wie Titandioxid und gegebenenfalls in der Papierherstellung übliche Hilfsmittel, wie Aluminiumsulfat, Retentionsmittel oder Leimungsmittel, zugesetzt werden. Der pH-Wert der Pulpe liegt in der Regel im Bereich von 4 bis 9.

- Die mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen eingefärbten Papier zeichnen sich durch eine außerordentliche Brillanz, eine große Farbtiefe und eine hohe Lichtechtheit aus. Die Neigung zum Ausbluten bei Einwirkung von Wasser oder Lösungsmitteln ist äußerst gering.

Die im Folgenden angegebenen Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

I. Analytik der farbstoffhaltigen Polymerisate PF

Der LD-Wert wurde durch Vergleich der Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 gew.-%igen Probe (Schichtdicke 2,5 cm) der jeweiligen Polymerisatdispersionen gegen Wasser bestimmt.

Die Bestimmung der Tröpfchengröße in der Monomeremulsion (d_z -Wert) erfolgte wie die Bestimmung der Polymerisateilchengröße (d_z -Wert) in der oben beschriebenen Weise mittels eines Coulter N4 Plus Particle Analyzers an 0,01 gew.-%igen Proben der Dispersion bzw. Emulsion.

II. Erfindungsgemäß eingesetzte Farbstoffe

Farbstoff 1: Lumogen® F Gelb 083: 1,7-Bis(isobutyloxycarbonyl)-6,12-dicyanoperylen;

Farbstoff 2: Lumogen® F Rot 300 (Fa. BASF; Perylentetracarbonsäurediimid-Fluoreszenzfarbstoff);

Farbstoff 3: C. I. Solvent Yellow 162;

Farbstoff 4: siehe Formel;

Farbstoff 5: siehe Formel;

Farbstoff 6: Neopen® Blau FF 4012 (Fa. BASF; Cu-Phthalocyaninfarbstoff);

Farbstoff 7: Neazapon® Blau 807 (Fa. BASF; Umsetzungsprodukt einer Mischung aus Cu-Phthalocyanin-trisulfochlorid und -tetrasulfochlorid mit 3-(2-Ethylhexoxy)propylamin);

Farbstoff 8: N-(2-Ethylhexyl)-1-[(3-methyl-4-[(3-methylphenyl)azo]phenyl)azo]-2-naphthalenamin;

Farbstoff 9: C. I. Solvent Yellow 14;

Farbstoff 10: C. I. Solvent Red 119;

Farbstoff 11: C. I. Basic Red 14 + Dodecylsulfonat (1 : 1)*;

Farbstoff 12: 2,4-Diaminoazobenzol + 4-(Phenylamino)-3'-sulfoazobenzol (1 : 1)*;

Farbstoff 13: C. I. Basic Violet 10 + Ölsäure (1 : 1)*;

Farbstoff 14: Rhodamin 2C Base + Ölsäure (1 : 1)*;

Farbstoff 15: Umsetzungsprodukt aus C. I. Direct Yellow 5 + Tetradecylammoniumbromid (1 : 1)**;

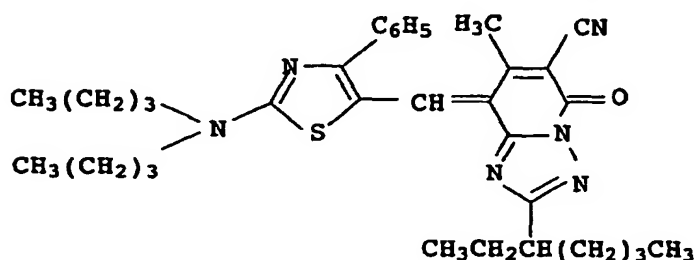
Farbstoff 16: C. I. Basic Violet 1 + Ölsäure (1 : 1)*;

Farbstoff 17: Methinfarbstoff, siehe Formel.

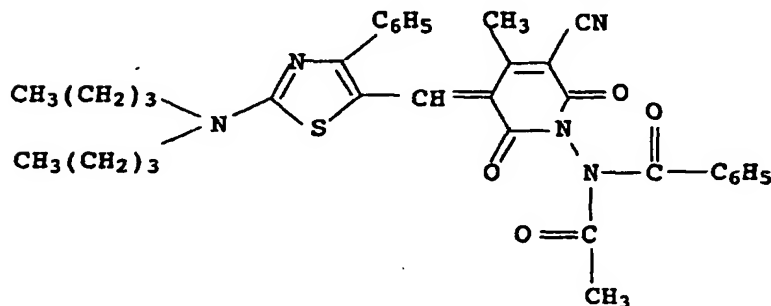
* Komponenten wurden im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt;

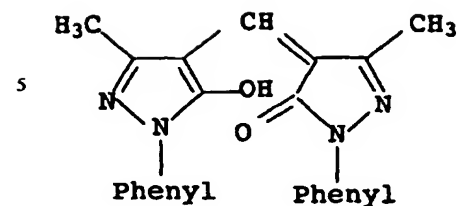
** Komponenten wurden äquimolar in einem Wasser-Neopentylglykolegemisch miteinander bei RT umgesetzt, wobei der Farbstoff als gelber Feststoff anfiel.

Farbstoff 4



Farbstoff 5





III. Herstellung des Copolymers CP

Copolymer CP1

In einem Reaktionsgefäß wurden 60 g Eisessig, 73,5 g Styrol, 10,5 g Acrylsäure, 24,0 g N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid und 0,9 g tert.-Butylperoctoat (= Peroxocaprylsäure-tert.-butylester) vorgelegt und unter Inertgasatmosphäre auf 115°C erwärmt. Hierzu gab man innerhalb von 60 min eine Lösung von 3,9 g tert.-Butylperoctoat in 9,6 g Isopropanol und hielt diese Temperatur weitere 30 min bei. Man kühlte auf etwa 85°C ab und gab dann innerhalb 5 min 360 g entionisiertes Wasser zu. Man erhielt so eine wässrige Lösung des Copolymeren CP mit einem Feststoffgehalt von etwa 20 Gew.-%. Der isoelektrische Punkt des Polymeren lag bei pH 4,2.

Schutzkolloid CP2

Analog hierzu wurde ein Schutzkolloid CP2 hergestellt. Die Monomierzusammensetzung war wie folgt:

55,0 g Styrol

2,5 g Methacrylamid

42,5 g Dimethylaminopropylmethacrylamid.

Zur Aufarbeitung gab man 525 g entionisiertes Wasser zu. Die Schutzkolloid-Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 15 Gew.-%. Der isoelektrische Punkt des Schutzkolloids lag bei 8,5.

Schutzkolloid CP3

Analog zu CP2 wurde ein Schutzkolloid CP3 hergestellt. Die Monomierzusammensetzung war wie folgt:

55,0 g Styrol

7,5 g Acrylsäure

42,5 g Dimethylaminopropylmethacrylamid.

Die Lösung des Schutzkolloids hatte einen Feststoffgehalt von 15 Gew.-%. Der isoelektrische Punkt des Polymeren lag bei pH 8,5.

IV. Herstellung der farbstoffhaltigen Polymerisate PF

Batchverfahren (Beispiele 1-29)

In einem Gefäß legte man 25 g der unter III. beschriebenen Lösung des Copolymers CP1 (= 5 g Copolymer CP1) und 4 Tropfen Eisessig in entionisiertem Wasser vor (siehe Tabelle 1). Hierzu gab man innerhalb von zwei Minuten eine Lösung von 10 g Farbstoff in den zu polymerisierenden Monomeren (siehe Tab. 1). Sofern tert.-Butylperoctoat als Initiator eingesetzt wurde, gab man diesen in den Monomeren gelöst in den Polymerisationsreaktor. Anschließend erzeugte man durch 10-minütiges Rühren eine konventionelle farbstoffhaltige Monomeremulsion. Diese Emulsion wurde mittels Ultraschall homogenisiert:

Als Ultraschallquelle diente die in Fig. 4 der DE 197 56 874 beschriebene Vorrichtung, ausgerüstet mit einer Durchflusszelle mit einem Gefäßdurchmesser von 42 mm und einer Höhe von 25 mm. Die Sonotrode hatte einen Durchmesser von 40 mm und eine Leistung von 1.000 W. Unter Rühren wurde jeweils ca. 0,5 Liter der wässrigen Makroemulsion mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 30 l/h mit einer Leistung von 1.000 W beschallt. Hierbei wurden wässrige, farbstoffhaltige Mini-Emulsionen erhalten. Die Tröpfchengrößen dieser Mini-Emulsionen (d_z -Werte) sind in Tabelle 2 angegeben.

Die so erhaltene Mini-Emulsion wurde in einem Polymerisationsgefäß vorgelegt und auf 85°C erwärmt. Gegebenenfalls gab man noch Ascorbinsäure und/oder Fe-EDTA-Komplex (als 1 gew.-%ige wässrige Lösung) in die Vorlage (Tabelle 1). Dann gab man unter Rühren in einer Portion die Initiatorlösung, sofern vorgesehen (siehe Tabelle 1) zu, ließ 2,5 h bei 80 bis 85°C nachreagieren und kühlte dann auf 25°C ab. Die Eigenschaften der so erhaltenen Polymerisatdispersion sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 1: Einsatzstoffe (alle Angaben in g)

Bsp.	Vorlage		Coinitiator							Farbstoff		In- itia- tor	Initiatorlösung		
	Monomeremulsion														
	S	MMA	MA	BDA	SA	H ₂ O	Asc.	EDTA	Nr.	Menge	t-BPO	H ₂ O ₂	V50	H ₂ O	
1	-	95	-	5	5	254	-	0,5	7	10	-	0,7	-	27,8	
2	-	95	-	5	5	254	-	0,5	3	10	-	0,7	-	27,8	
3	-	95	-	5	5	254	0,5	0,5	3	10	-	0,7	-	27,8	
4	-	95	-	5	5	282	0,81	0,5	3	10	1	-	-	-	
5	-	-	95	5	5	254	-	0,5	10	10	-	0,7	-	27,8	
6	-	95	-	5	5	254	0,5	0,5	2	10	-	0,7	-	27,8	
7	-	95	-	5	5	228	-	0,5	2	10	-	1,4	-	54,6	
8	-	95	-	5	5	254	-	0,5	5	10	-	0,7	-	27,8	
9	-	95	-	5	5	254	0,5	0,5	5	01	-	0,7	-	27,8	
10	-	95	-	5	5	282	-	-	5	10	1	-	-	-	
11	60	35	-	5	5	228	-	0,5	6	10	-	1,4	-	54,6	
12	60	35	-	5	5	282	0,81	0,5	6	10	1	-	-	-	
13	-	95	-	5	5	254	0,5	0,5	1	10	1	0,7	-	27,8	
14	-	100	-	5	-	254	0,5	0,3	14	10	-	0,7	-	27,8	
15	-	-	100	5	5	282	-	-	14	10	1	-	-	-	
16	-	100	-	5	-	282	-	-	12	10	1	-	-	-	
17	-	-	100	5	-	254	0,5	0,3	12	10	-	0,7	-	27,8	

65	18	-	100	-	5	-	282	-	-	13	10	1	-	-	-	5
	19	-	-	100	5	-	282	-	-	13	10	1	-	-	-	-
	20	-	100	-	5	-	254	0,5	0,3	9	10	-	0,7	-	-	27,8
	21	-	100	-	5	5	252	-	-	9	10	-	-	1	-	30,3
	22	-	100	-	5	-	254	0,5	0,3	9	10	-	0,7	-	-	27,8
	23	-	-	100	5	-	254	0,5	0,3	9	10	-	0,7	-	-	27,8
	24	-	100	-	5	-	282	-	-	8	10	1	-	-	-	-
	25	-	-	100	5	-	282	-	-	8	10	1	-	-	-	-
	26	-	100	-	5	-	254	0,5	0,3	15	10	-	0,7	-	-	27,8
	27	-	100	-	5	-	254	0,5	0,3	11	01	-	0,7	-	-	27,8
	28	-	100	-	5	-	254	0,5	0,3	16	10	-	0,7	-	-	27,8
	29	-	100	-	5	-	282	0,5	-	17	10	1	-	-	-	-

Abkürzungen:

S	= Styrol
MMA	= Methylmethacrylat
MA	= Methylacrylat
BDA	= Butandiol diacrylat
SA	= Stearylacrylat
ASC	= Ascorbinsäure
EDTA	= 1 gew.-%ige wässrige Lösung des Fe-EDTA-Natriumsalzes
t-BPO	= tert.-Butylperoctoat
V50	= 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid

Tabelle 2

Bsp.	d _z Emulsion [nm]	Fg [%]	d _z Polymerisat [nm]
1	172	29,8	183
2	186	29,1	208
3	191	29,4	216
4	179	28,9	191
5	168	29,3	179
6	175	29,7	189
7	182	29,5	206
8	158	28,8	167
9	169	29,4	180
10	171	29,8	185
11	226	29,6	209
12	210	29,9	220
13	173	29,7	188
14	199	34,9	209
15	205	34,7	220
16	189	33,9	200
17	187	34,8	204
18	179	34,6	190
19	196	34,9	208
20	185	33,9	197
21	186	34,2	201
22	190	34,8	204
23	189	34,5	202
24	178	34,4	195
25	178	34,7	193
26	182	34,8	199
27	198	34,9	211
28	177	34,8	195
29	188	34,8	204

Zulauffahrweise (Beispiele 30–32)

Beispiel 30

In einem Gefäß legte man 313,1 g Wasser und 43,3 g Schutzkolloid-Lösung CP2 vor und gab hierzu eine Lösung von 13,0 g Farbstoff Nr. 10 in 6,5 g Butandioldiacrylat und 130 g Methylmethacrylat zu und stellte in der zuvor beschriebenen Weise eine Monomeremulsion her, die anschließend mit Ultraschall in der für die Beispiele 1 bis 29 beschriebenen Weise homogenisiert wurde.

In einem Polymerisationsgefäß legte man dann 125 g Wasser, 7,22 g einer 9 gew.-%igen wässrigen Ascorbinsäurelösung und 0,4 g einer 1,0 gew.-%igen Lösung des Fe-EDTA-Natriumsalzes vor und erwärmte auf 80°C.

Hierzu gab man über getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb 1 h bei 80°C die farbstoffhaltige Monomeremulsion und eine Mischung aus 4,33 g Wasserstoffperoxid (30 gew.-%ig) und 8,7 g Wasser. Man ließ 1 h bei 80°C nachreagieren und kühlte auf 35°C ab. Die Eigenschaft der Polymerisatdispersion ist in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 31

Beispiel 30 wurde mit Schutzkolloid CP3 wiederholt. Die Eigenschaften der Dispersion sind in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 32

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 30. Die Vorlage enthielt 100 g Wasser. Die Monomeremulsion enthielt 4 Tropfen Essigsäure, 320 g Wasser, 0,5 g 1 gew.-%ige Fe-EDTA-Lösung, 25 g wässrige 20 gew.-%ige Lösung von CP1, 10 g Farbstoff 3, 5 g Butandiolacrylat, 5 g Stearylacryla, 95 g Methylmethacrylat und 1 g tert.-Butylperoctoat. Der Initiatorzulauf enthielt 0,81 g Ascorbinsäure in 46,8 g Wasser.

Die Monomeremulsion und der Initiatorzulauf wurden innerhalb von 3 h bei 60°C in die Vorlage gegeben. Anschließend ließ man 0,5 h bei 60°C nachpolymerisieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Beispiel	d _z Emulsion [nm]	F _G [%]	d _z Polymerteilchen [nm]
30	n. B.	28,3	260
31	n. B.	27,2	245
32	170	18,9	226

Anwendungstechnische Prüfung

Folgende Farbmittel wurden eingesetzt:

FM1: Dispersion aus Beispiel 3, Farbstoffgehalt ca. 3%,

FM2: Fastusol® C Gelb PR 8069 fl. (kationischer Direktfarbstoff), Farbstoffgehalt ca. 16%,

FM3: C. I. Direct Yellow 157, (anionischer Direktfarbstoff), Farbstoffgehalt ca. 15%.

Durchführung

Zu einem Papierstoff aus 70 Tln. gebleichtem Kiefersulfatzellstoff und 30 Tln. gebleichtem Birkensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 25°SR und einer Stoffdichte von 2% gibt man das gegebenenfalls mit Kondenswasser verdünnte Farbmittel hinzu und läßt 15 Minuten Rühren. Dann stellt man den Ansatz durch Wasserzugabe auf eine Stoffdichte von 1,5 g/l ein und bildet für jeden Versuch mit Hilfe des Rapid-Köthen-Blattbildungsgerätes 1 Blatt mit einem Blattgewicht von ca. 160 g/cm².

Nach dem Trocknen mittels eines Labortrockenzylinders bestimmt man mittels eines Farbmeßgerätes die koloristischen Daten (L*, a*, b*) sowie die relative Farbtiefe (Abweichung zu z. B. 1/1 Richttyptiefe).

Als Maß für das Aufziehverhalten eines Farbstoffes gilt der Grad der Abwasseranfärbung. Hierzu entnimmt man eine Probe des bei der Blattbildung aufgefangenen Abwassers, trennt feste Bestandteile (z. B. Feinstoffe) mittels Zentrifugieren ab und beurteilt visuell die in einem Reagenzglas befindliche Probe (Stufe 5 = keine Anfärbung sichtbar, Stufe 1 = starke Anfärbung). Ein Maß für die Affinität eines Farbmittels ist die Farbechtheit gem. DIN EN 646. Sie beschreibt das Ausmaß einer Anfärbung eines nicht gefärbten Glasfaserpapiers, das mit einer Prüflüssigkeit gesättigt ist. Die Bewertung erfolgt visuell gegen eine Grauskala, wobei Stufe 5 eine gute, Stufe 1 die geringste Farbechtheit bedeuten.

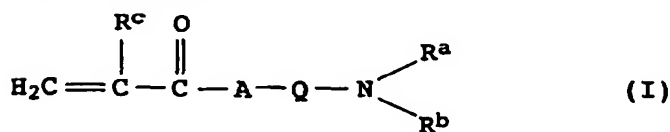
Die Prüfergebnisse sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4

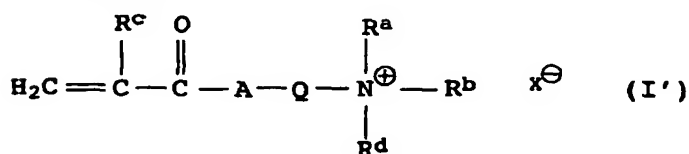
Stoffmodell: 70 Tl. Kiefernulfatzellstoff/30 Tl. Birkensulfatzellstoff, 25 °SR						
Farbtiefe = 1/6 Richttypptiefe						
Farbmittel	Zugabe Gew.-%	L*	a*	b*	Abwasseranfärbung	Farbechtheit ./ . Kondenswasser
FM1	11,3	90,41	-9,03	63,98	5	5
FM2	0,5	89,87	3,01	63,81	5	5
FM3	2,75	92,60	-9,53	65,53	3	4-5
Farbtiefe = 1/1 Richttypptiefe						
Farbmittel	Zugabe Gew.-%	L*	a*	b*	Abwasseranfärbung	Farbechtheit ./ . Kondenswasser
FM1	38,0	87,01	-2,53	82,36	5	5
FM2	3,0	81,97	15,07	83,14	4	2
FM3	7,0	90,75	-9,26	79,49	1	4

Patentansprüche

1. Wässrige, farbstoffhaltige Zubereitung, enthaltend:
 - i) wenigstens ein farbstoffhaltiges Polymer PF in Form dispers verteilter Polymerteilchen, die aus Monomeren M1 aufgebaut sind, die wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere M1, wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes, hydrophobes Monomer A mit einer Wasserlöslichkeit im Bereich von 0,01 bis 60 g/l (bei 25°C und 1 bar) umfassen, worin die Polymerteilchen wenigstens einen öllöslichen Farbstoff F in molekulardispers verteilter Form enthalten (Komponente 1); und
 - ii) wenigstens ein amphiphiles Copolymer CP (Komponente 2), das aufgebaut ist aus:
 - wenigstens einem hydrophoben Monomeren a,
 - wenigstens einem Monomeren b, ausgewählt unter Monomeren mit basischen Stickstoffatomen (Monomere b1) und Monomeren mit quartären Stickstoffatomen (Monomere b2), und
 - wenigstens einem damit copolymerisierbaren Monomer c.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, enthaltend 0,1 bis 5 Gew.-% Copolymer CP, bezogen auf das Gewicht des farbstoffhaltigen Polymerisats PF in der Zubereitung.
3. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Copolymer CP wenigstens ein Monomer c, ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren (Monomere c1), den Amiden monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren (Monomere c2) und den Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren (Monomere c3) umfasst.
4. Zubereitung nach Anspruch 3, wobei die das Copolymer CP bildenden Monomere M2 pro 1 Mol Monomer b
 - 1 bis 20 Mol wenigstens eines Monomers a,
 - 0 bis 3 Mol wenigstens eines Monomers c, ausgewählt unter den Monomeren c1 und c3, und/oder
 - 0 bis 7 Mol wenigstens eines Monomers c3 umfassen.
5. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomere b ausgewählt sind unter Monomeren der allgemeinen Formel I



und den Monomeren der Formel I'



worin

A für O oder NH

Q für C₁-C₈-Alkylen und

R^c für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen, und

R^a, R^b und R^d unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder Wasserstoff bedeuten und

X[⊖] für ein Anionenäquivalent steht.

6. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomere M1 umfassen:
 - 70 bis 99,9 Gew.-% wenigstens eines Monomers A,
 - 0,1 bis 30 Gew.-% wenigstens eines vernetzenden Monomers B, das wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweist, und
 - 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere C mit einer Wasserlöslichkeit < 0,01 g/l (bei 25°C und 1 bar), jeweils auf 100 Gew.-% Monomere M1 bezogen.
7. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Polymerisatteilchen des farbstoffhaltigen Polymerisats PF 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der das Polymerisat PF bildenden Monomere M1, wenigstens eines öllöslichen Farbstoffs F enthalten.
8. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation einer Öl-in-Wasser-Emulsion der Monomere M1 in Gegenwart des Copolymers CP, wobei die Öl-in-Wasser-Emulsion den öllöslichen Farbstoff F in gelöster oder molekulardispers verteilter Form enthält.
9. Zubereitung nach Anspruch 8, wobei die farbstoffhaltige Öl-in-Wasser-Emulsion eine Miniemulsion ist, welche erhältlich ist durch:
 - i) Lösen des Farbstoffs F in den Monomeren M1,
 - ii) Erzeugen einer konventionellen, farbstoffhaltigen Emulsion durch Emulgieren der Monomere in Gegenwart wenigstens einer oberflächenaktiven Verbindung und
 - iii) Homogenisieren der konventionellen Emulsion mittels Ultraschall zu einer farbstoffhaltigen Miniemulsion.
10. Farbstoffhaltiges Polymerisatpulver, erhältlich durch Trocknung einer farbstoffhaltigen wässrigen Zubereitung der Ansprüche 1 bis 9.
11. Verwendung der farbstoffhaltigen Zubereitungen, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert, oder ein farbstoffhaltiges Polymerisatpulver nach Anspruch 10 zum Färben von Papier.
12. Verfahren zum Färben von Papier, dadurch gekennzeichnet, dass man ein farbstoffhaltiges Polymerisat PF, wie in Anspruch 1 definiert, und ein statistisches Copolymer CP, wie in Anspruch 1 definiert, oder eine Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder ein farbstoffhaltiges Polymerisatpulver nach Anspruch 10 zum Papierstoff zusetzt und anschließend unter Bildung von gefärbtem Papier entwässert.